



3

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND
MARKENAMT(12) **Offenlegungsschrift**(10) **DE 198 15 946 A 1**

(51) Int. Cl. 6:

C 08 L 39/00

C 08 L 39/02

C 08 L 39/04

C 08 L 33/00

C 08 L 31/02

C 08 L 31/04

C 08 L 25/06

C 14 C 1/00

C 14 C 3/22

(21) Aktenzeichen: 198 15 946.3

(22) Anmeldetag: 9. 4. 98

(23) Offenlegungstag: 14. 10. 99

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Negele, Anton, Dr., 67146 Deidesheim, DE; Wolf, Gerhard, Dr., 68775 Ketsch, DE; Kistenmacher, Axel, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE; Igl, Georg, 71554 Weissach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) N-Vinyleinheiten enthaltende polymere Gerbstoffe

(55) Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus

- (A) 5 bis 100 Gew.-% N-Vinylamiden oder N-Vinylaminen,
- (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen oder deren Derivaten,
- (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- oder C-Vinylverbindungen und
- (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer Monomerer, erhältlich sind, in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.

DE 198 15 946 A 1

DE 198 15 946 A 1

DE 198 15 946 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten aus N-Vinylamiden und/oder N-Vinylaminen und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihren Derivaten, sonstigen N-Vinyl- und/oder C-Vinylverbindungen sowie sonstigen copolymerisierbaren Monomeren in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen als Leder- und Fellgerbstoffe.

Bei der Lederherstellung wird die Hauptgerbung üblicherweise mit mineralischen Gerbstoffen wie basischen Chrom-, Aluminium- und/oder Zirkoniumsalzen allein oder in Kombination mit synthetischen Gerbstoffen durchgeführt. Eine anschließende Nachgerbung mit natürlichen oder synthetischen Gerbstoffen dient hauptsächlich der Verbesserung von Leidereigenschaften wie Griff, Weichheit, Narbenbeschaffenheit und Fülle.

Als Gerbstoffe in der Nachgerbung werden beispielsweise Syntane, also wasserlösliche Kondensationsprodukte aus z. B. Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd oder aus Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Hamstoff, ferner Ligninsulfonsäuren und auch Polymere und Copolymerne auf Basis von Acrylsäure und anderen ungesättigten polymerisierhaften Carbonsäuren, in der Regel in Kombination mit den vorgenannten Syntanen, eingesetzt.

So wird z. B. in der US-A 2 205 882 und der US-A 2 205 883 die Verwendung von Polyacrylsäure, von Copolymeren aus Acryl- und Methacrylsäure, von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, von Polymethacrylsäure sowie von Copolymeren der Methacrylsäure mit Styrol bzw. Methylmethacrylat zum Gerben von Leder beschrieben. Nachteilig bei diesen Produkten ist, daß sich oftmals nicht die gewünschte Fülle und Narbenfeinheit erreichen läßt. Zudem treten bei derartigen Verbindungen oft Tendenzen zur Losnarbigkeit bzw. Doppelhäutigkeit, insbesondere in den loser strukturierten Teilen der Haut auf. Weiterhin hellen diese Produkte im allgemeinen die Färbung stark auf, führen dadurch zu einem Mehrverbrauch an Farbstoffen und somit zur Rezeptur-Verteuerung.

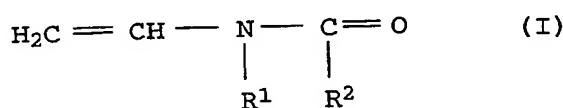
Aus der DE-A 32 45 541, der DE-A 32 48 019 und der DE-A 32 48 031 sind Copolymerisate aus Vinylphosphonsäureestern, ungesättigten Sulfonsäurcestern, wobei die Menge dieser beiden Monomeren zusammen mindestens 10 Gew.-% beträgt. Acrylamid und gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% weiteren Monomere wie N-Vinylamiden und/oder ungesättigter Monocarbonsäuren bekannt. Die Copolymerisate werden u. a. auch als Nachgerbstoffe empfohlen.

Copolymerisate aus N-Vinylcarbonsäureamiden und deren monoethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Acrylsäure, Acrylsäureestern, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon oder Acrylnitril sind als Stoffe allgemeine bekannt, ebenso die daraus durch Einwirkung von Säuren oder Basen erhältlichen modifizierten Copolymerisate, bei denen die Carbonamidgruppen ganz oder teilweise aus den einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamiden eliminiert sein können und bei denen die einpolymerisierten Comonomeren gegebenenfalls hydrolysiert sind. Solche partiell oder vollständig hydrolysierten Copolymerisate des N-Vinylformamids werden beispielsweise als Trocken- und Naßverfestiger bei der Herstellung von Papier, als Fixiermittel und als Promotoren für die Diketenleimung verwendet.

Die bekannten polymerisierenden Nachgerbstoffe für Leder sind hinsichtliche der Fülle, Fein- und Festnarbigkeit, die sie dem Leder verleihen, sowie im färberischen Verhalten noch verbessерungsbedürftig. Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, derartige Nachgerbstoffe mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurde die Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Monomeren oder einer Monomerennischung aus

(A) 5 bis 100 Gew.-% eines N-Vinylamids der allgemeinen Formel I



und/oder eines N-Vinylamins der allgemeinen Formel II



in denen R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeuten,
 (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen, Anhydriden, Estern, Amiden und/oder Nitrilen,
 (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- und/oder C-Vinylverbindungen aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N,N-Diallylammmoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol und Methylstyrole und
 (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer Monomerer,

wobei die Summe der Monomeren (A) bis (D) 100 Gew.-% ergibt und wobei die aus den N-Vinylamiden I stammenden N-Acylgruppen durch hydrolytische Abspaltung mit Säuren oder Basen aus den erhaltenen Polymerisaten teilweise oder vollständig entfernt werden können, erhältlich sind, in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell gefunden.

Als Monomere (A) der Formel I kommen beispielsweise folgende Vinylcarbonsäureamide in Betracht: N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-propionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinyl-Butyramid. Aus dieser Gruppe von Monomeren verwendet man vorzugsweise N-Vinylformamid.

Als Monomere (A) der Formel II kommen beispielsweise die den oben genannten Vinylcarbonsäureamiden entsprechenden Vinylamine (H anstelle von R¹) mit dem gleichen Rest R² in Betracht.

Als Monomere (B) eignen sich monocrotylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 6 C-Atomen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Citraconsäure, Methylenmalonsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure. Die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren können in Form der freien Säure und – soweit vorhanden – der Anhydride oder in partiell oder in vollständig neutralisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Um diese Monomeren zu neutralisieren, verwendet man vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbasen, Ammoniak oder Amine, z. B. Natriumlauge, Kalilauge, Soda, Potasche, Natriumhydrogencarbonat, Magnesiumoxid, Calciumhydroxid, Calciumoxoxid, gasförmiges oder wässriges Ammoniak, Triethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Diethylentriamin oder Tetraethylpentamin.

Weitere geeignete Monomere (B) sind beispielsweise die Ester, Amide und Nitrile der oben angegebenen Carbonsäuren, z. B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisohutylmethacrylat, Maleinsäurenonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dicethylaminoethylmethacrylat sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quaternierten Produkte.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Monomere (B) Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Mischungen hiervon ein.

Bei den Monomeren (C) werden Styrol und Methylstyrole, d. h. α -Methylstyrol, β -Methylstyrol, α -Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol, bevorzugt.

Als sonstige copolymerisierbare Monomere (D) sind beispielsweise Acrylamidoglycolsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylsäure-(3-sulfopropyl)ester, Methacrylsäure(3-sulfopropyl)ester und Acrylamidomethylpropansulfonsäure sowie Phosphonsäuregruppen enthaltende Monomere, wie Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethanpropanphosphonsäure, zu nennen.

Es ist selbstverständlich bei allen vier Monomersorten (A) bis (D) auch möglich, jeweils Mischungen der genannten Monomere einzusetzen.

Des weiteren sind ebenfalls Pfröpfcopolymerisate der oben beschriebenen N-Vinyleinheiten enthaltenden Homo- oder Copolymeren als Pfröpfgrundlage mit beispielsweise Styrol und/oder Methylstyrolen, Acrylnitril, Acrylsäure-n-butylester, Methacrylsäure-n-butylester oder weiteren im obigen Teil bereits genannten Monomeren unter die anspruchsgemäßen Polymerisate zu subsummieren. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aller bereits genannten Monomeren zur Propfung der N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymeren einzusetzen.

Die Monomeren (A) werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 70 Gew.-%, vor allem 20 bis 60 Gew.-%, eingesetzt.

Die Monomeren (B) werden vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%, vor allem 25 bis 75 Gew.-%, eingesetzt.

Die Monomeren (C) werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-%, eingesetzt.

Die Monomeren (D) werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 9 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 5 Gew.-%, vor allem von 0,1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man eine Monomeremischung aus
10 bis 70 Gew.-% der Monomeren (A),
10 bis 90 Gew.-% der Monomeren (B),
0 bis 50 Gew.-% der Monomeren (C) und
0 bis 5 Gew.-% der Monomeren (D)

ein.

Die Herstellung der beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren, z. B. der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, unter Verwendung von radikalbildenden Verbindungen.

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 110°C. Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsinhibitoren, die unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Initiatoren (Starter) sind beispielsweise Wasserstoffperoxid, Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und insbesondere nichtoxidierende Initiatoren, wie in Radikale zerfallende Azoverbindungen, wie 2,2'-Azo-bis(2-amiidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(N,N-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-propionamid] oder 2,2'-Azobisisobutyronitril. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen verschiedener Initiatoren einzusetzen. Die Menge des Starters für die radikalische Polymerisation, die benutzt wird, liegt im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

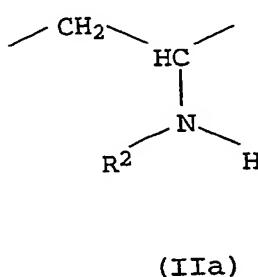
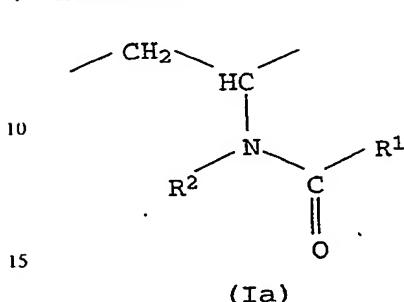
Falls Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten gewünscht werden, kann man beispielsweise die Initiatormengen, die bei der Polymerisation üblicherweise eingesetzt werden, erhöhen, so daß man außerhalb des oben für die Initiatormengen angegebenen Bereiches liegt. Niedrigmolekulare Copolymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man in Gegenwart von Polymerisationsreglern arbeitet oder Polymerisationsregler und höhere Mengen an Initiatoren als üblicherweise erforderlich anwendet. Geeignete Polymerisationsregler können dabei in Mengen von 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, zugesezt werden und sind beispielsweise Ameisensäure, Dodecylmercaptan, Thioglycolsäure, Thioessigsäure und Mercaptoalkohole, wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanole und Mercaptobutanole.

Die beschriebenen Polymeren weisen K-Werte von mindestens 7 auf, vorzugsweise liegen sie bei 10 bis 250, insbesondere bei 20 bis 100. Die Polymeren können jedoch auch K-Werte bis zu 300 annehmen. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher. Cellulose-Chemie. Band 13. Seiten 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932). in wässriger Lösung bei

DE 198 15 946 A 1

25°C bei Konzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-% liegen.

Aus den beschriebenen Polymerisaten erhält man durch teilweise oder vollständige Abspaltung der Formylgruppen oder der C₁- bis C₆-Alkyl-C=O-Gruppen aus dem in das Polymerisat einpolymerisierten N-Vinylamiden I unter Bildung von Amin- bzw. Ammoniumgruppen hydrolysierte Homo- oder Copolymerisate, die Einheiten der Formel Ia und/oder IIa aufweisen:



In den Formeln Ia und IIa haben die Substituenten R¹ und R² jeweils die oben angegebene Bedeutung. In Abhängigkeit von den bei der Hydrolyse gewählten Reaktionsbedingungen enthält man entweder eine partiell (beispielsweise mit Hydrolysegraden von 3 bis 98%, insbesondere 30 bis 90%) oder vollständige Hydrolyse der Einheiten Ia. Wenn Copolymerisate der N-Vinylamide I eingesetzt werden, so können auch die eingesetzten Comonomeren je nach gewählter Hydrolysebedingung chemisch verändert werden, z. B. entstehen aus Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten, aus Acrylsäuremethylester-Einheiten Acrylsäure-Einheiten und aus Acrylnitril-Einheiten Acrylamid- bzw. Acrylsäure-Einheiten.

Die Einheiten der Formel IIa können somit entweder durch Einsatz von N-Vinylaminen II als Monomere (A) oder durch die beschriebene Hydrolyse der aus den N-Vinylamid-Monomeren I stammenden Einheiten der Formel Ia entstehen.

Als Hydrolysemittel eignen sich Mineralsäuren, z. B. Halogenwasserstoffe, die gasförmig oder in wäßriger Lösung eingesetzt werden können. Vorzugsweise verwendet man Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure sowie organische Säuren, z. B. C₁- bis C₅-Carbonsäuren und aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren. Pro Acylgruppenäquivalent, das aus den einpolymerisierten Einheiten Ia abgespalten werden soll, benötigt man 0,05 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,5 Moläquivalente einer Säure.

Die Hydrolyse der einpolymerisierten Einheiten der Struktur Ia kann auch mit Hilfe von Basen vorgenommen werden, z. B. von Metallhydroxiden, insbesondere von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden. Vorzugsweise verwendet man Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid. Die Hydrolyse kann auch in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen durchgeführt werden.

Die so erhältlichen Polymerisatlösungen oder -dispersionen lassen sich in hervorragender Weise als Gerbstoffe bei der Leder- und Pelzherstellung einsetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Gerbstoffe die beschriebenen N-Vinyleinheiten enthaltende Polymerisate in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen einsetzt.

Die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate können zum Mitgerben von Blößen und Fellblößen zusammen mit den Gerbstoffen der Hauptgerbung, welche beispielsweise eine Chrom-, Aluminium-, Titan- oder Zirkoniumgerbung sein kann, verwendet werden. In diesem Fall werden die Arbeitsbedingungen bezüglich pH-Wert, Temperatur und Dauer der Behandlung auf die Anforderungen der Hauptkomponenten der Gerbung eingestellt, das gleiche gilt für die Behandlungsapparatur und die Flottenlänge sowie für die Nachbehandlung. Die benötigte Menge an erfundungsgemäß verwendeten Copolymerisat beträgt hierbei normalerweise, bezogen auf das Blößengewicht, 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%.

Insbesondere können die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate zum Nachgerben von bereits gegerbtem Leder und Fell, beispielsweise Chromleder (sog. wet blue), wet white (mit z. B. Aldehyden oder synthetischen Gerbstoffen vorgerbten Blößen oder Fellblößen) oder vegetabilisch gegerbtem Leder oder Fell, in wäßriger Flotte verwendet werden. Vorzugsweise werden Chromleder nachgegerbt. Hierbei arbeitet man in der Regel so, daß die gepickelten Blößen und Felle, beispielsweise Rindsblößen mit Spaltstärken von 1,5 bis 4 mm, mit beispielsweise einem chromhaltigen Gerbstoff wie einem Chrom-III-Salz, z. B. Cr(III)-Sulfat, in an sich bekannter Weise gegerbt, die so erhaltenen vorgegerbten Häute entsäuert und bei einem pH-Wert von 2 bis 7, insbesondere 3,5 bis 6, und bei Temperaturen von 15 bis 60°C, insbesondere bei 25 bis 45°C, während eines Zeitrahmens von 0,25 bis 12 Stunden mit einer wäßrigen Lösung der erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate behandelt werden. Diese Behandlung erfolgt beispielsweise durch Walken in einem Faß. Die benötigte Menge an erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten, berechnet als 100% Wirksubstanz, beträgt normalerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders, 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%. Die Flottenlänge beträgt üblicherweise 30 bis 200% bei Blößen und 100 bis 2000% bei Fellblößen, jeweils bezogen auf das Falzgewicht des Leders.

Nach und erforderlichenfalls auch vor der Behandlung wird das Leder bzw. Fell üblicherweise auf einen pH-Wert von 3 bis 5 eingestellt, wozu man beispielsweise eine organische Säure wie Ameisensäure oder deren Salze, Salze der Kohlensäure, oder synthetische Gerbstoffe mit neutralisierender Wirkung verwendet, und gegen Ende oder nach der Behandlung gewünschterfalls färbt und fetzt.

Das derart nachgegerbte Leder bzw. Fell kann vor der Nachgerbung mit den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten zusätzlich mit anderen Gerbstoffen wie anderen Polymergerbstoffen, synthetischen oder Vegetabilischen Ger-

stoffen behandelt worden sein. Auch können die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate gleichzeitig mit derartigen zusätzlichen Gerbstoffen eingesetzt werden.

Als zusätzliche oder gleichzeitig eingesetzte Gerbstoffe kommen alle üblichen Mittel mit Gerbwirkung auf Blößen und Fellblößen in Betracht. Eine umfassende Abhandlung derartiger Gerbstoffe findet sich beispielsweise in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 11. Band, Seiten 585 bis 612 (1960). Einzelne zu erwähnende Gerbstoffklassen sind die mineralischen Gerbstoffe, z. B. Chrom-, Aluminium-, Titan- und Zirkoniumsalze, die synthetischen Gerbstoffe, die vegetabilen Gerbstoffe und die Polymergerbstoffe.

Eine Alleingerbung und eine Vorerbung mit den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten ist ebenfalls möglich, jedoch von geringerem Interesse.

Die mit den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten erzeugten Leder ergeben hervorragende Ergebnisse bezüglich Lichtechtheit und Wärmestabilität. Dies ist besonders auf chronivorgegerbtem Leder zu beobachten. Zudem weisen die erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate schon bei kleinen Einsatzmengen eine sehr gute Fülle, gute Fein- und Festnarbigkeit auf.

Überraschenderweise ist der Nachteil von Polymeren auf Acryl- und Methacrylsäure-Basis in dem färberischen Verhalten bei den erfundungsgemäß verwendeten Polymerisaten nicht mehr gegeben. So ergeben derartige Produkte Leder mit einer sehr dunklen Färbung, wobei gleichzeitig sehr gleichmäßige und egale Färbungen erreicht werden.

Ein besonderer Vorteil der erfundungsgemäß verwendeten Polymerisate ist darin zu sehen, daß sie im Gegensatz zu herkömmlichen Syntanen keine gesundheitsgefährdenden unsulfonierte Phenole als Restmonomere enthalten können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter veranschaulichen, ohne jedoch als Beschränkung verstanden zu werden. Prozentangaben beziehen sich – soweit nicht anders angegeben ist – stets auf das Gewicht.

Beispiele

1. Herstellung der Polymerisate

Beispiel 1

In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer, zwei automatischen Zulaufdosiereinrichtungen und Ölbadheizung wurden 880 g Wasser, 98 g Maleinsäureanhydrid, 80 g Natriumhydroxid und 2,3 g Natriumdihydrogenphosphat vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung betrug 6,5. Nun wurde im schwachen Stickstoffstrom auf 80°C erhitzt und Vakuum bis zum leichten Sieden angelegt (Druck ca. 470 mbar). Innerhalb von 4 Stunden wurde eine Mischung aus 71 g N-Vinylformamid und 2,5 g Mercaptoethanol (Zulauf 1) und in 6 Stunden 7,5 g 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, gelöst in 100 g Wasser (Zulauf 2), gleichmäßig zudosiert. Nach Zulaufende wurde der Ansatz für eine weitere Stunde auspolymerisiert. Während der gesamten Reaktionszeit wurde das Kondensat (insgesamt 375 g) abdestilliert. Die resultierende Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 34,0%. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1%ig in Wasser, betrug 48,7.

Anschließend wurde die Polymeratlösung in demselben Glasreaktor auf 80°C erhitzt und innerhalb einer Stunde wurden 80 g einer 50%igen Natronlauge zugetropft. Anschließend wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur nachgerührt, abgekühlt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7,0 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Polymeren betrug 100%.

Beispiel 2

In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer, drei automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 539,5 g Wasser, 0,66 g 85%ige Phosphorsäure und 0,51 g 50%ige Natronlauge vorgelegt. Der pH-Wert der Lösung betrug 6,5. Nun wurde im schwachen Stickstoffstrom auf 85°C erhitzt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 79,2 g Acrylsäure, 88,0 g 50%iger Natronlauge und 100 g Wasser (Zulauf 1) und 51,8 g N-Vinylformamid (Zulauf 2) gleichmäßig zudosiert. Die Hälfte einer Lösung von 3,25 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 100 g H₂O (Zulauf 3) wurde ebenfalls in zwei Stunden und der Rest von Zulauf 3 in einer weiteren Stunde zugegeben. Nach Zulaufende wurde das wässrige Lösungscopolymerat bei konstanten 85°C für zwei Stunden auspolymerisiert. Die Lösung besaß einen Feststoffgehalt von 17%. Der K-Wert des Polymeren, gemessen 1%ig in 5%iger NaCl-Lösung, betrug 46,8.

Beispiel 3

454 g der wässrigen Copolymeratlösung aus Beispiel 2 wurden in einem 1 l Glaskolben, ausgestattet mit Ankerrührer, Rückflußkühler und Tropfrichter, unter Rühren auf 80°C erhitzt. Innerhalb von 10 Minuten wurden 27,6 g 50%ige Natronlauge zudosiert und der Ansatz wurde für drei Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde abgekühlt und mit 36,6 g konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Polymeren betrug 79%. Der Wirkstoffgehalt der Lösung lag bei 12,4%.

Beispiel 4

In einem 2 l Glasreaktor mit Ankerrührer, vier automatischen Zulaufdosiereinrichtungen, Rückflußkühler und Ölbadheizung wurden 600 g Toluol vorgelegt und unter Inertgas auf Rückflußtemperatur (110°C) erhitzt. Innerhalb von einer Stunde wurden nun 24 g Styrol (Zulauf 1) gleichmäßig zudosiert. Während 4 Stunden ließ man gleichmäßig 71 g N-Vinylformamid (Zulauf 2) und 49 g Maleinsäureanhydrid, gelöst in 100 g Toluol (Zulauf 3), zulaufen. Zulauf 4, 5 g 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), gelöst in 45 g Toluol, wurde während 5 Stunden zugefahren. Nach einer Nachpolymerisationszeit von 2 Stunden wurde das ausgefallene Polymerat abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Polymerat betrug 144 g. Der K-Wert, gemessen 1%ig in Wasser, betrug 35,5.

DE 198 15 946 A 1

130 g des angefallenen Terpolymerisats wurden im weiteren in 520 g Wasser gelöst und mit 152 g 50%iger Natronlauge für 6 Stunden bei 80°C hydrolysiert. Anschließend wurde mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der Hydrolysegrad des Polymeren betrug 80%.

5 2. Anwendungstechnische Beispiele

Beispiel A: Nachgerbung von Chromleder zu Schuhoberleder

Ein Rindweible der Falzstärke 1,5 mm wurde in der üblichen Weise gespült, gewaschen und anschließend mit Natriumformiat und Natriumbicarbonat bei 30°C auf einen pH von 4,5 entsäuert. Nach dem Waschen wurde in 100% Flotte mit 1% des hydrolysierten Copolymerisats aus Beispiel 1, bezogen auf den Feststoffgehalt, 30 Minuten bei 35°C gewalkt und dann mit 4% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffes auf Basis eines Phenolsulfosäure-Formaldehyd-Kondensates versetzt und nochmals 90 Minuten gewalkt. Danach wurde das Leder erneut gewaschen und in 100% Flotte bei 50°C mit 1% eines handelsüblichen Farbstoffes innerhalb 20 Minuten gefärbt. Es folgte in der gleichen Flotte die Fettung mit 5% eines handelsüblichen Fettklickers. Danach wurde mit Ameisensäure auf einen pH von 3,5 abgesäuert. Nach einem kurzen Spülgang wurde das Leder ausgerekelt, getrocknet, konditioniert und gestollt. Man erhält ein Leder mit sehr guter Fülle bei einem elastischen Griff und festen Narben. Die Färbung mit anionischen Farbstoffen war wesentlich intensiver, brillanter und egaler als bei vergleichbaren Handelsprodukten, basierend auf Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure.

20 Analog zu Beispiel A wurden die nicht hydrolysierten bzw. teilhydrolysierten Copolymerisate aus den Beispielen 2 bis 4 eingesetzt, wobei je nach Zusammensetzung der Produkte die Eigenschaften in Fülle, Farbtiefe und Feinnarbigkeit varierten. In jedem Fall waren die Leder festnarbig, insbesondere in den Flämen und Flanken. Die Färbungen waren den handelsüblichen Polymeren in Farbtiefe und Egalität überlegen.

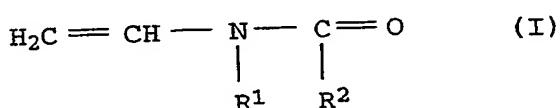
25 Beispiel B: Nachgerbung von Chromleder in Kombination mit vegetabilen Gerbstoffen zu Schuhoberleder

Analog zu Beispiel A wurde ein Rindweible der Falzstärke 1,5 mm gewaschen und entsäuert. Danach erfolgte die Behandlung des Leders in 100% Flotte mit 1%, bezogen auf den Wirkstoffgehalt, des hydrolysierten Copolymerisates aus Beispiel 1 innerhalb 30 Minuten bei 40°C. Daraufhin wurde zu der gleichen Flotte 5% eines handelsüblichen Vegetabilgerbstoffes (Mimosa) und 2% eines handelsüblichen Harzgerbstoffes zugesetzt und 90 Minuten gewalkt. Die Flotte wurde mit Ameisensäure auf pH 4,2 eingestellt und nochmals 20 Minuten gewalkt. Analog zu Beispiel A wurde anschließend gewaschen, gefärbt, gefettet und abgesäuert. Man erhält ein standiges Leder mit hervorragender Fülle und Festigkeit, insbesondere geeignet für den festeren Schuhtyp. Die Färbung war trotz des Einsatzes des Vegetabilgerbstoffes sehr brillant, egel und farbtief.

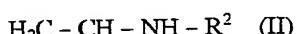
35 Analog zu Beispiel B wurden die Copolymerisate aus den Beispielen 2 bis 4 eingesetzt, wobei auch hier die Eigenschaften in Fülle, Farbtiefe und Egalität den handelsüblichen Polymeren überlegen waren. Das Beispiel B zeigt die hervorragend gute Kombinierbarkeit der erfundungsgemäßen Polymere mit den bei der Lederherstellung üblicherweise eingesetzten synthetischen oder vegetabilen Gerbstoffen.

40 Patentansprüche

1. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
 (A) 5 bis 100 Gew.-% eines N-Vinylamids der allgemeinen Formel I



50 und/oder eines N-Vinylamins der allgemeinen Formel II



55 in denen R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-bis C₆-Alkyl bedeuten,
 (B) 0 bis 95 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen, Anhydriden, Estern, Amiden und/oder Nitrilen,
 (C) 0 bis 95 Gew.-% sonstigen N-Vinyl- und/oder C-Vinylverbindungen aus der Gruppe N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N,N-Diallyl-lammoniumchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol und Methylstyrole und
 (D) 0 bis weniger als 10 Gew.-% sonstiger copolymerisierbarer Monomerer,
 wobei die Summe der Monomere (A) bis (D) 100 Gew.-% ergibt und wobei die aus den N-Vinylamiden I stammenden N-Acylgruppen durch hydrolytische Abspaltung mit Säuren oder Basen aus den erhaltenen Polymerisaten teilweise oder vollständig entfernt werden können, erhältlich sind,
 60 in Form von wässrigen Lösungen oder Dispersionen als Gerbstoffe zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell.
 65 2. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach Anspruch 1, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation einer Monomerenmischung aus

DE 198 15 946 A 1

10 bis 70 Gew.-% der Monomeren (A),
10 bis 90 Gew.-% der Monomeren (B),
0 bis 50 Gew.-% der Monomeren (C) und
0 bis 5 Gew.-% der Monomeren (D)
erhältlich sind.

3. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, welche durch radikalisch initiierte Polymerisation unter Verwendung von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Mischungen hiervon als Monomere (B) erhältlich sind.

4. Verwendung von N-Vinyleinheiten enthaltenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polymerisate K-Werte nach Fikentscher von 7 bis 250 aufweisen.

5. Verfahren zum Alleingerben, Vorgerben und Mitgerben von Blößen und Fellblößen und zum Nachgerben von Leder und Fell, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gerbstoffe N-Vinyleinheiten enthaltende Polymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Form von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen einsetzt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)